



⑮ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 42 25 295 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 42 25 295.4  
㉑ Anmeldetag: 31. 7. 92  
㉒ Offenlegungstag: 3. 2. 94

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 09 B 33/153**  
C 09 B 67/36  
C 09 D 17/00  
C 08 K 5/47  
D 01 F 1/04  
D 06 P 1/44  
// C09B 29/045, C08J  
3/20, C08L 1:26, 21:00,  
23:02, 25:04, 27:06,  
31:04, 33:00, 67:02,  
75:04, 83:04, 89:02  
(C08K 5/47, 5:23)

DE 42 25 295 A 1

㉓ Anmelder:  
Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

㉔ Erfinder:  
Jung, Rüdiger, Dr., 65779 Kelkheim, DE; Weide,  
Joachim, 65779 Kelkheim, DE; Metz, Hans Joachim,  
Dr., 64285 Darmstadt, DE

⑤ Wasserunlösliche Azofarbstoffe

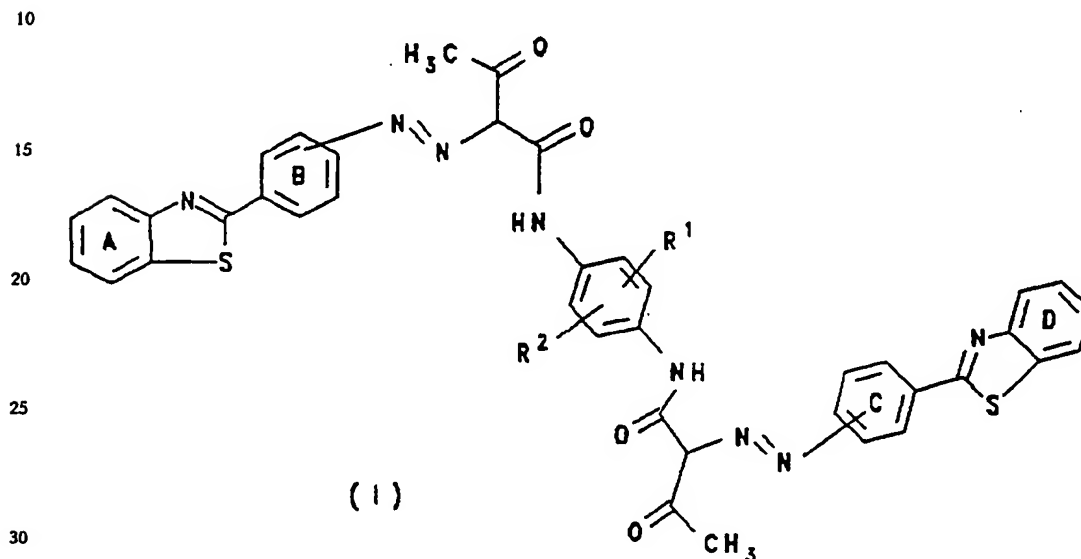
DE 42 25 295 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft das technische Gebiet der Azofarbstoffe mit zwei Azogruppen. Disazopigmente sowie Verfahren zu ihrer Herstellung sind beispielsweise in DE-A-15 44 453 (GB-A-10 66 769), EP-A-25164 (CA-A-11 35 688) und US-PS 3 513 154 beschrieben.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, neue wasserunlösliche Azofarbstoffe mit zwei Azogruppen zur Verfügung zu stellen.

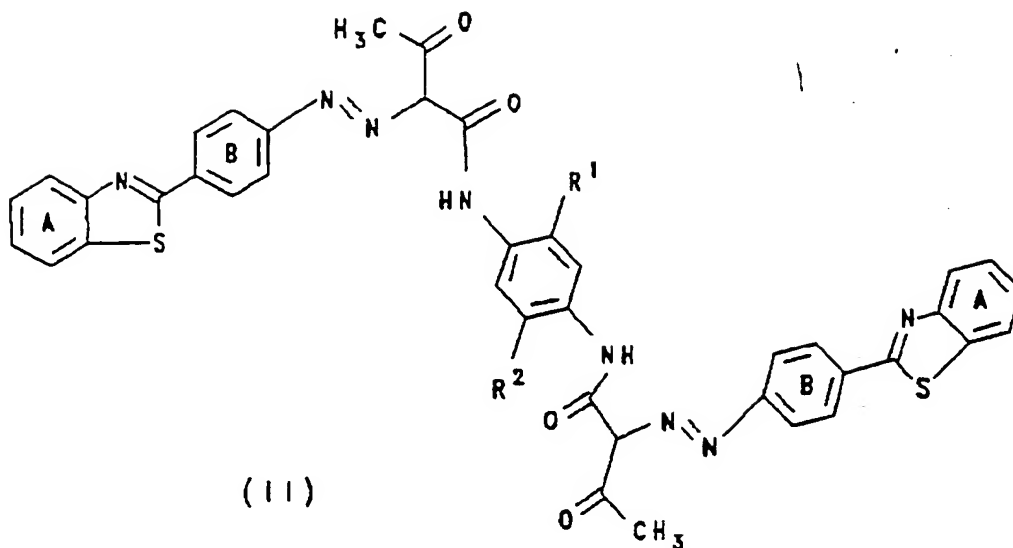
Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Disazoverbindungen der allgemeinen Formel (I),



worin  $R^1$  und  $R^2$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoff- oder Halogenatom, eine  $C_1-C_4$ -Alkyl-,  $C_1-C_4$ -Alkoxy-,  $C_1-C_5$ -Alkoxycarbonyl-, Nitro-, Cyano- oder Trifluormethylgruppe bedeuten und die Ringe A, B, C und D unabhängig voneinander unsubstituiert sind oder einen oder mehrere, vorzugsweise 1 bis 3, Substituenten aus der Gruppe  $C_1-C_4$ -Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl;  $C_1-C_4$ -Alkoxy, vorzugsweise Methoxy oder Ethoxy; Carboxy;  $C_1-C_5$ -Carbalkoxy, vorzugsweise Carbomethoxy, Carboethoxy, Carbopropoxy, Carboisopropoxy oder Carbobutoxy;  $C_2-C_5$ -Alkanoyl, vorzugsweise Acetyl, oder Benzoyl; Acyloxy, vorzugsweise Acetoxy; Acylamino, vorzugsweise Acetylamino oder Benzoylamino; unsubstituiertes oder N-mono- oder N,N-disubstituiertes Carbamoyl oder unsubstituiertes oder N-mono- oder N,N-disubstituiertes Sulfamoyl, wobei als Substituenten  $C_1-C_4$ -Alkyl oder ein- bis dreifach substituiertes Phenyl in Betracht kommen;  $C_1-C_4$ -Alkylamino oder Phenylamino;  $C_1-C_4$ -Alkylsulfonyl oder Phenylsulfonyl; Phenylsulfonylamino; Cyano; Halogen, vorzugsweise Chlor oder Brom; Nitro und Trifluormethyl aufweisen.

Die allgemeine Formel (I) ist als idealisierte Formel zu verstehen und umfaßt auch die entsprechenden tautomeren Verbindungen sowie die möglichen Konfigurationsisomere jeder tautomeren Form. Verbindungen der allgemeinen Formel (I) liegen weitestgehend in der Hydrazonform vor. Die idealisierte Formel (I) umfaßt deshalb vor allem auch die Bishydrazonform.

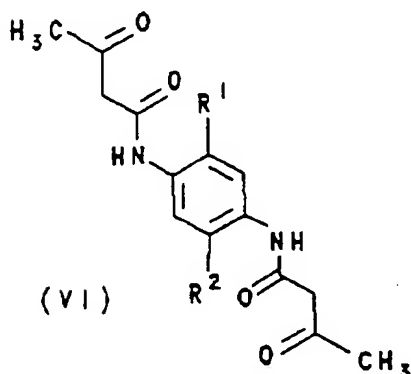
Von besonderem Interesse sind Verbindungen der allgemeinen Formel (II),



worin  $R^1$  und  $R^2$  die vorstehend genannten Bedeutungen haben und die Ringe A und B jeweils unabhängig voneinander mit ein bis drei der vorstehend angegebenen Reste substituiert sind.

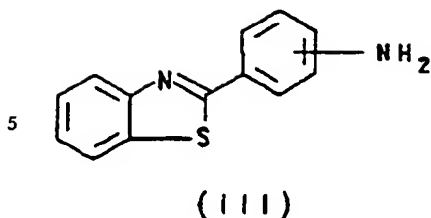
Von besonderem Interesse sind Verbindungen der Formel (II), worin  $R^1$  und  $R^2$  gleich oder verschieden sind und die Bedeutung Wasserstoff, Chlor, Brom, Trifluormethyl, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Cyano, Nitro, Ethoxycarbonyl oder Methoxycarbonyl haben.

Die der Verbindung der Formel (II) zugrundeliegende Kupplungskomponente ist eine Verbindung der Formel (VI)



Von besonderem Interesse sind die Verbindungen der Formel (II), worin die der Formel (II) zugrundeliegende Kupplungskomponente der Formel (VI) die Verbindung 1,4-Bis(acetoacetyl-amino)benzol, 2-Chlor-1,4-bis(acetoacetyl-amino)benzol, 2-Brom-1,4-bis(acetoacetyl-amino)benzol, 2-Trifluormethyl-1,4-bis(acetoacetyl-amino)benzol, 2-Methoxycarbonyl-1,4-bis(acetoacetyl-amino)benzol, 2-Ethoxycarbonyl-1,4-bis(acetoacetyl-amino)benzol, 2-Cyano-1,4-bis(acetoacetyl-amino)benzol, 2-Methyl-1,4-bis(acetoacetyl-amino)benzol, 2-Methoxy-1,4-bis(acetoacetyl-amino)benzol, 2-Ethoxy-1,4-bis(acetoacetyl-amino)benzol, 2-Propoxy-1,4-bis(acetoacetyl-amino)benzol, 2-iso-Propoxy-1,4-bis(acetoacetyl-amino)benzol, 2-Butoxy-1,4-bis(acetoacetyl-amino)benzol, 2-Nitro-1,4-bis(acetoacetyl-amino)benzol, 2,5-Dimethoxy-1,4-bis(acetoacetyl-amino)benzol, 2,5-Diethoxy-1,4-bis(acetoacetyl-amino)benzol, 2-Ethoxy-5-methoxy-1,4-bis(acetoacetyl-amino)benzol, 2,5-Dichlor-1,4-bis(acetoacetyl-amino)benzol, 2-Chlor-5-methyl-1,4-bis(acetoacetyl-amino)benzol, 2-Chlor-5-methoxy-1,4-bis(acetoacetyl-amino)benzol, 2-Chlor-5-ethoxy-1,4-bis(acetoacetyl-amino)benzol, 2,5-Dimethyl-1,4-bis(acetoacetyl-amino)benzol, 2-Methyl-5-methoxy-1,4-bis(acetoacetyl-amino)benzol, 2-Methyl-5-ethoxy-1,4-bis(acetoacetyl-amino)benzol, 2-Methyl-5-propoxy-1,4-bis(acetoacetyl-amino)benzol, 2-Methyl-5-isopropoxy-1,4-bis(acetoacetyl-amino)benzol oder 2-Methyl-5-butoxy-1,4-bis(acetoacetyl-amino)benzol ist.

Die einer Verbindung der Formel (I) zugrundeliegende(n) Diazokomponente(n) ist ein 2-(Aminophenyl)-benzthiazol der Formel (III) oder sind zwei verschiedene 2-(Aminophenyl)-benzthiazole der Formel (III),



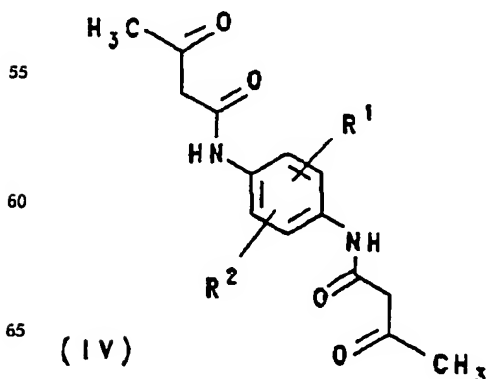
10  
 15 worin die aromatischen Ringe unsubstituiert oder wie vorstehend beschrieben substituiert sind. Von besonderem Interesse im Sinne der vorliegenden Erfindung sind 2-(4-Aminophenyl)benzthiazol, 2-(3-Aminophenyl)benzthiazol und 2-(2-Aminophenyl)benzthiazol sowie substituierte 2-(4-Aminophenyl)benzthiazole, 2-(3-Aminophenyl)benzthiazole und 2-(2-Aminophenyl)benzthiazole, die im Phenylring, der an der 2-Position des Benzthiazol-Systems steht, sowie am Benzolkern des Benzthiazol-Systems unabhängig voneinander jeweils  
 20 einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl; C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkoxy, vorzugsweise Methoxy oder Ethoxy; Carboxy; Carbalkoxy, vorzugsweise Carbomethoxy, Carboethoxy, Carbopropoxy, Carboisopropoxy oder Carbobutoxy; C<sub>2</sub>—C<sub>5</sub>-Alkanoyl, vorzugsweise Acetyl, oder Benzoyl; Acyloxy, vorzugsweise Acetoxy; Acylamino, vorzugsweise Acetylamino oder Benzoylamino, unsubstituiertes  
 25 N-mono oder N,N-disubstituiertes Carbamoyl oder unsubstituiertes N-mono- oder N,N-disubstituiertes Sulfamoyl, wobei als Substituenten C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkyl oder ein- bis dreifach substituiertes Phenyl in Betracht kommen; C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkylamino oder Phenylamino; C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl oder Phenylsulfonyl; Phenylsulfonylamino; Cyano; Halogen, vorzugsweise Chlor oder Brom; Nitro und Trifluormethyl aufweisen.

Beispiele substituierte 2-(Aminophenyl)benzthiazole sind erfindungsgemäß 6-Methoxy-2-(4-amino-3-nitrophenyl)benzthiazol, 2-(4-Amino-3-nitrophenyl)benzthiazol, 4,7-Dimethyl-2-(4-aminophenyl)benzthiazol, 5-Carboxy-2-(4-aminophenyl)benzthiazol, 5-Carbamoyl-2-(4-aminophenyl)benzthiazol, 5-Sulfamoyl-2-(3-amino-4-methoxyphenyl)benzthiazol, 5-Sulfamoyl-2-(4-aminophenyl)benzthiazol, 6-Ethoxy-2-(3-amino-4-nitrophenyl)benzthiazol, 6-Methyl-2-(4-amino-3,5-dibromphenyl)benzthiazol, 2-(3-Amino-5-chlorphenyl)benzthiazol, 6-Methoxy-2-(4-aminophenyl)benzthiazol, 6-Dimethylamino-2-(4-aminophenyl)benzthiazol, 2-(2-Amino-3-chlor-5-nitrophenyl)benzthiazol, 5-Chlor-2-(2-amino-3-brom-5-nitrophenyl)benzthiazol, 2-(2-Amino-3-brom-5-nitrophenyl)benzthiazol, 5-Chlor-2-(2-amino-5-nitrophenyl)benzthiazol, 2-(2-Amino-5-nitrophenyl)benzthiazol, 5-Methyl-2-(4-aminophenyl)benzthiazol, 4-Methyl-2-(4-aminophenyl)benzthiazol, 6-Carboxy-2-(4-aminophenyl)benzthiazol, 6-Methyl-2-(4-aminophenyl)benzthiazol, 6-Methyl-2-(3-amino-4-dimethylaminophenyl)benzthiazol, 4,6-Dimethyl-2-(2-amino-5-methylphenyl)benzthiazol und 4,6-Dimethyl-2-(4-amino-3-methylphenyl)benzthiazol.  
 35

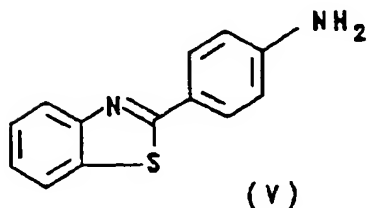
Beispiele für die einer Verbindung der Formel (II) zugrundeliegende(n) Diazokomponente(n) sind unsubstituiertes oder wie vorstehend beschrieben substituiertes 2-(4-Aminophenyl)-benzthiazol oder eine Kombination aus zwei verschiedenen der besagten 2-(4-Aminophenyl)-benzthiazole.

Die erfindungsgemäß besonders bevorzugte Diazokomponente ist 6-Methyl-2-(4-aminophenyl)-benzthiazol.  
 40 Erfindungsgemäß besonders relevante Azofarbstoffe sind solche, deren Kupplungskomponente 1,4-Bis(acetoacetylaminophenyl)benzol, 2,5-Dimethyl-1,4-bis(acetoacetylaminophenyl)benzol, 2-Chlor-1,4-bis(acetoacetylaminophenyl)benzol, 2,5-Dichlor-1,4-bis(acetoacetylaminophenyl)benzol, 2-Methyl-5-methoxy-1,4-bis(acetoacetylaminophenyl)benzol, 2-Methyl-1,4-bis(acetoacetylaminophenyl)benzol oder 2,5-Dimethoxy-1,4-bis(acetoacetylaminophenyl)benzol ist und deren Diazokomponente 6-Methyl-2-(4-aminophenyl)benzthiazol, 2-(4-Aminophenyl)benzthiazol, 2-(2-Amino-5-nitrophenyl)benzthiazol oder eine Kombination davon ist.  
 45

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I), dadurch gekennzeichnet, daß man ein oder mehrere verschiedene, vorzugsweise ein oder zwei, Amine der allgemeinen Formel (III), worin die aromatischen Ringe unsubstituiert oder entsprechend Formel (I) substituiert sind, diazotiert und mit 0,45 bis 0,55 Mol, bevorzugt mit 0,50 bis 0,53 Mol, bezogen auf insgesamt 1 Mol Amin der Formel (III), einer oder mehrerer verschiedener Kupplungskomponenten der Formel (IV),  
 50



worin  $R^1$  und  $R^2$  die vorstehend definierten Bedeutungen haben, umgesetzt. Das erfindungsgemäße Verfahren wird insbesondere in der Weise durchgeführt, daß man ein Amin der Formel (V),



worin die aromatischen Ringe unsubstituiert oder entsprechend Formel (II) substituiert sind, diazotiert und mit 0,50 bis 0,53 Mol, bezogen auf ein Mol Amin der Formel (V), einer Verbindung der vorstehend aufgeführten Formel (VI) umgesetzt.

Die Herstellung der 2-(Aminophenyl)-benzthiazole der Formel (III) ist in DE-A-21 25 193 und in DE-A-21 06 200 (US-PS 3 801 587) beschrieben.

Die erfindungsgemäß als Kupplungskomponenten eingesetzten 1,4-Bis(acetoacetyl-amino)benzole lassen sich in üblicher Weise aus den entsprechenden p-Phenylendiaminen durch Umsetzung mit Diketen oder Acetessigester herstellen.

Die Azokupplung zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (1) erfolgt im wäßrigen Medium, gegebenenfalls in Gegenwart nichtionogener, anionischer oder kationischer oberflächenaktiver Substanzen. Gegebenenfalls können im Herstellungsprozeß der Farbstoffe auch andere Hilfsmittel, wie natürliche oder synthetische Harze oder Harzderivate oder übliche Lack-, Druckfarben- oder Kunststoffadditive verwendet werden. Die Kupplung kann auch ganz oder teilweise in organischen Lösungsmitteln erfolgen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) stellen wertvolle wasserunlösliche Farbstoffe dar und können nach der Kupplungsreaktion in üblicher Weise isoliert werden. Häufig ist es zweckmäßig, die nach der Kupplungsreaktion erhaltenen Azofarbstoffe zur Erzielung der vollen Farbstärke und einer besonders günstigen Kristallstruktur einer Nachbehandlung zu unterwerfen.

Beispielsweise kann man zu diesem Zweck die feuchten oder getrockneten und gemahlten Pigmente in organischen Lösungsmitteln, wie beispielsweise in Pyridin, N-Methyl-2-pyrrolidon, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Alkoholen, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Eisessig, Chinolin, Glycol, Nitrobenzol oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, einige Zeit, vorzugsweise 0,5 bis 4 Stunden, gegebenenfalls unter erhöhtem Druck, erhitzen. In einigen Fällen gelingt die Überführung in eine günstige Kristallstruktur auch schon durch Erhitzen in Wasser, gegebenenfalls unter Druck und gegebenenfalls unter Zusatz von Dispergiermitteln oder organischen Lösungsmitteln, beispielsweise der vorstehend genannten Art.

Weiterhin lassen sich erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (I), die verlackbare Carboxy-Gruppen enthalten, nach bekannten Verfahren in Farblacke überführen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen wasserunlöslichen Verbindungen der Formel (I) zum Färben von natürlichen und synthetischen Materialien. Beispielsweise sind die erfindungsgemäßen Verbindungen geeignet zum Pigmentieren von Polystyrol, Polyolefinen, vorzugsweise Polyethylen oder Polypropylen, Polyacrylverbindungen, Polyvinylverbindungen, vorzugsweise Polyvinylchlorid oder Polyvinylacetat, Polyester, Gummi, Caseinharzen oder Silikonharzen. Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich ferner für die Herstellung von Druckfarben, für die Zubereitung von Lackfarben und Dispersionsanstrichfarben, für den Druck auf Substraten wie Textilfasern oder auch auf anderen flächenförmigen Gebilden, wie beispielsweise Papier.

Die erfindungsgemäßen Pigmente können auch, vorzugsweise in feinverteilter Form, zum Färben von Kunstseide vorzugsweise aus Viskose oder Celluloseestern, Celluloseestern, Polyamiden, Polyurethanen oder Polyglykolteterephthalaten, in der Spinnmasse oder zum Einfärben von Papier verwendet werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch Farbstoffzubereitungen, enthaltend mindestens eine der Verbindungen gemäß Formel (I) oder (II).

In den folgenden Beispielen beziehen sich "Teile" auf das Gewicht, Volumenteile verhalten sich zu Gewichtsteilen wie Liter zu Kilogramm. NMP bedeutet N-Methylpyrrolidon.

#### Beispiel 1

##### Diazoniumsalzlösung

24,0 Teile 6-Methyl-2-(4-aminophenyl)benzthiazol werden in 150 Volumenteilen Eisessig und 30 Volumenteilen 31%iger Salzsäure zwei Stunden bei etwa 22°C gerührt. Durch Zugabe von Eis wird die Mischung auf 5°C abgekühlt, und innerhalb von 15 Minuten werden 14,3 Volumenteile 38%ige Natriumnitritlösung zugegeben. Es wird 90 Minuten bei 5°C bis 10°C gerührt. Die so erhaltene Diazoniumsalzlösung klärt man durch Filtration und zerstört den Nitritüberschuß durch Amidosulfonsäure.

##### Lösung der Kupplungskomponente

14,2 Teile 1,4-Bis(acetoacetyl-amino)benzol werden in 250 Volumenteilen Wasser und 15 Volumenteilen

33%iger Natronlauge gelöst. Zu dieser Lösung werden 100 Teile Eis gegeben.

#### Kupplung

- 5 In einem Reaktionsgefäß zur Azokupplung werden die Diazoniumsalzlösung, 150 Teile Eis und 4 Teile einer 30%igen wäßrigen Lösung eines Cocosalkyldimethylaminoxids vorgelegt, und mit 225 Volumenteilen 4-molarer Natriumacetatlösung wird der pH-Wert auf 3,9 bis 4,1 eingestellt. Diese Mischung wird innerhalb von 30 bis 40 Minuten mit der Lösung der Kupplungskomponente versetzt. Nach beendeter Kupplung erhitzt man die Pigmentsuspension durch Einleiten von Dampf auf 98°C und hält diese Temperatur 30 Minuten. Man läßt auf 80°C abkühlen, saugt das Pigment ab und wäscht mit Wasser. Nach dem Trocknen bei 65°C wird das Pigment gemahlen.

#### Nachbehandlung

- 15 Das gemahlene Pigment wird in 600 Volumenteilen Dimethylformamid unter Rühren auf 120°C erhitzt und 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Das Pigment wird abgesaugt, mit Dimethylformamid, danach mit Aceton gewaschen und getrocknet. Nach dem Mahlen erhält man 29,3 Teile eines gelben Pigments mit einer spezifischen Oberfläche von 47 m<sup>2</sup>/g, das sich ab 355°C zersetzt. Das Pigment weist eine hohe Farbstärke auf und liefert nach Einarbeitung in eine Buchdruckfarbe gelbe Drucke mit reiner Nuance.
- 20 IR-Spektrum (KBr): 1660, 1608, 1573, 1527, 1502, 1486, 1411, 1360, 1291, 1270, 1211, 1187, 1168, 970, 951 cm<sup>-1</sup>.

#### Beispiel 2

Diazoniumsalzlösung wie in Beispiel 1.

25

#### Lösung der Kupplungskomponente

- 15,6 Teile 2,5-Dimethyl-1,4-bis(acetoacetylamino)benzol werden in 250 Volumenteilen Wasser und 15 Volumenteilen 33%iger Natronlauge gelöst. Zu dieser Lösung werden 100 Teile Eis gegeben.
- 30 Die Kupplung erfolgt auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1.

#### Nachbehandlung

- 35 Das gemahlene Pigment wird in 700 Volumenteilen N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) unter Rühren auf 130°C erhitzt und 3,5 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Das Pigment wird abgesaugt, mit NMP, danach mit Aceton gewaschen und getrocknet. Nach dem Mahlen erhält man 31,8 Teile eines rotstichig gelben Pigments, das sich ab 350°C zersetzt. Das Pigment ist sehr farbstark und liefert nach Einarbeitung in Polyvinylchlorid, in eine Buchdruckfarbe oder in einen Alkyd-Melamin-Einbrennlack rotstichig gelbe Färbungen. In der Lackierung weist es ausgezeichnete Überlackierbarkeit auf.
- 40 IR-Spektrum (KBr): 1659, 1607, 1572, 1510, 1453, 1412, 1358, 1274, 1224, 1166, 1111, 972, 951, 830, 814 cm<sup>-1</sup>.

#### Beispiel 3

Diazoniumsalzlösung wie in Beispiel 1.

45

#### Lösung der Kupplungskomponente

- 16,0 Teile 2-Chlor-1,4-bis(acetoacetylamino)benzol werden in 250 Volumenteilen Wasser und 15 Volumenteilen 33%iger Natronlauge gelöst. Zu dieser Lösung werden 100 Teile Eis gegeben.
- 50 Die Kupplung erfolgt auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1.

#### Nachbehandlung

- 55 Das gemahlene Pigment wird in 800 Volumenteilen Dimethylformamid unter Rühren auf 145°C erhitzt und 1,5 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Das Pigment wird abgesaugt, mit Dimethylformamid, danach mit Aceton gewaschen und getrocknet. Nach dem Mahlen erhält man 32,1 Teile eines rotstichig gelben Pigments, das sich ab 353°C zersetzt. Eingearbeitet in Polyvinylchlorid liefert das Pigment rotstichig gelbe Färbungen mit guter Ausblutbarkeit.
- 60 IR-Spektrum (KBr): 1668, 1606, 1571, 1521, 1484, 1406, 1359, 1317, 1291, 1273, 1258, 1223, 1186, 1168, 967, 952, 833, 811 cm<sup>-1</sup>.

#### Beispiel 4

Diazoniumsalzlösung wie in Beispiel 1.

65

#### Lösung der Kupplungskomponente

17,8 Teile 2,5-Dichlor-1,4-bis(acetoacetylamino)benzol werden in 250 Volumenteilen Wasser und 15 Volumen-

teilen 33%iger Natronlauge gelöst. Zu dieser Lösung werden 100 Teile Eis gegeben.  
Die Kupplung erfolgt auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1.

#### Nachbehandlung

Das gemahlene Pigment wird in 800 Volumenteilen NMP unter Rühren auf 140°C erhitzt und 3,5 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Das Pigment wird abgesaugt, mit NMP, danach mit Aceton gewaschen und getrocknet. Nach dem Mahlen erhält man 31,2 Teile eines rotstichig gelben Pigments mit einem Schmelzpunkt über 350°C. Eingearbeitet in eine Buchdruckfarbe liefert dieses sehr farbstärke Pigment transparente rotstichig gelbe Drucke mit reinem Farbton.

IR-Spektrum (KBr): 1668, 1606, 1561, 1512, 1484, 1383, 1358, 1317, 1262, 1216, 1169, 967, 952, 833, 812, 777  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Beispiel 5

Diazoniumsalzlösung wie in Beispiel 1.

#### Lösung der Kupplungskomponente

16,5 Teile 2-Methoxy-5-methyl-1,4-bis(acetoacetylaminobenzol werden in 250 Volumenteilen Wasser und 15 Volumenteilen 33%iger Natronlauge gelöst. Zu dieser Lösung werden 100 Teile Eis gegeben.  
Die Kupplung erfolgt auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1.

#### Nachbehandlung

Das gemahlene Pigment wird in 700 Volumenteilen unter Rühren auf 140°C erhitzt und 1 Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Das Pigment wird abgesaugt, mit NMP, danach mit Aceton gewaschen und getrocknet. Nach dem Mahlen erhält man 30,6 Teile eines orangefarbenen Pigments, das sich ab 348°C zersetzt. Nach Einarbeitung in einen Alkyd-Melamin-Einbrennlack liefert das Pigment orangefarbene Lackierungen mit ausgezeichneter Überlackierbarkeit. IR-Spektrum (KBr): 1663, 1606, 1570, 1508, 1486, 1454, 1415, 1290, 1268, 1221, 1166, 967, 951, 817  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Beispiel 6

Diazoniumsalzlösung wie in Beispiel 1.

#### Lösung der Kupplungskomponente

14,9 Teile 2-Methyl-1,4-bis(acetoacetylaminobenzol werden in 250 Volumenteilen Wasser und 15 Volumenteilen 33%iger Natronlauge gelöst. Zu dieser Lösung werden 100 Teile Eis gegeben.  
Die Kupplung erfolgt auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1.

#### Nachbehandlung

Das gemahlene Pigment wird in 700 Volumenteilen NMP unter Rühren auf 140°C erhitzt und 3,5 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Das Pigment wird abgesaugt, mit NMP, danach mit Aceton gewaschen und getrocknet. Nach dem Mahlen erhält man 35,8 Teile eines gelben Pigments, mit einer spezifischen Oberfläche von 63  $\text{m}^2/\text{g}$ , das sich ab 345°C zersetzt. Das Pigment ist sehr farbstark und färbt Polyvinylchlorid in reinem rotstichig gelben Farbton. Eingearbeitet in einen Alkyd-Melamin-Einbrennlack erhält man reine, rotstichig gelbe Lackierungen mit sehr guter Überlackierbarkeit.

IR-Spektrum (KBr): 1659, 1608, 1573, 1517, 1488, 1452, 1418, 1358, 1270, 1229, 1211, 1167, 971, 949, 816  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Beispiel 7

Diazoniumsalzlösung wie in Beispiel 1.

#### Lösung der Kupplungskomponente

17,3 Teile 2,5-Dimethoxy-1,4-bis(acetoacetylaminobenzol werden in 250 Volumenteilen Wasser und 15 Volumenteilen 33%iger Natronlauge gelöst. Zu dieser Lösung werden 100 Teile Eis gegeben.  
Die Kupplung erfolgt auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1.

#### Nachbehandlung

Das gemahlene Pigment wird in 600 Volumenteilen NMP unter Rühren auf 140°C erhitzt und 1 Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Das Pigment wird abgesaugt, mit NMP, danach mit Aceton gewaschen und getrocknet. Nach dem Mahlen erhält man 33,6 Teile eines orangefarbenen Pigments mit einem Schmelzpunkt über 350°C. Eingearbeitet in eine Buchdruckfarbe, liefert dieses farbstärke Pigment reine orangefarbene Drucke.

IR-Spektrum (KBr): 1661, 1606, 1559, 1511, 1485, 1453, 1414, 1358, 1292, 1264, 1215, 1165, 967, 952, 822  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Beispiel 8

5 Diazoniumsalzlösung wie in Beispiel 1.

#### Lösung der Kupplungskomponente

10 15,8 Teile 2-Methoxy-1,4-bis(acetoacetyl-amino)benzol werden in 250 Volumenteilen Wasser und 15 Volumenteilen 33%iger Natronlauge gelöst. Zu dieser Lösung werden 100 Teile Eis gegeben. Die Kupplung erfolgt auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1.

#### Nachbehandlung

15 Das gemahlene Pigment wird in 600 Volumenteilen NMP unter Rühren auf 135°C erhitzt und 1 Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Das Pigment wird abgesaugt, mit NMP, danach mit Aceton gewaschen und getrocknet. Nach dem Mahlen erhält man 31,4 Teile eines rotstichig gelben Pigments, das sich ab 342°C zersetzt. In einen Alkyd-Melamin-Einbrennlack eingearbeitet, lassen sich von diesem Pigment deckende rotstichig gelbe Lackierungen mit einwandfreier Überlackierbarkeit erzeugen.

20 IR-Spektrum (KBr): 1661, 1606, 1568, 1516, 1499, 1485, 1450, 1417, 1359, 1316, 1284, 1266, 1219, 1186, 1165, 967, 949, 812  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Beispiel 9

25 Diazoniumsalzlösung wie in Beispiel 1.

#### Lösung der Kupplungskomponente

30 12,8 Teile 1,4-Bis(acetoacetyl-amino)benzol und 1,8 Teile 2,5-Dichlor-1,4-bis(acetoacetyl-amino)benzol werden in 250 Volumenteilen Wasser und 15 Volumenteilen 33%iger Natronlauge gelöst. Zu dieser Lösung werden 100 Teile Eis gegeben. Die Kupplung erfolgt auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1.

#### Nachbehandlung

35 Das gemahlene Pigment wird in 700 Volumenteilen NMP unter Rühren auf 150°C erhitzt und 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Das Pigment wird abgesaugt, mit NMP, danach mit Aceton gewaschen und getrocknet. Nach dem Mahlen erhält man 32,1 Teile eines gelben Pigments, das sich ab 353°C zersetzt. Es färbt Polyvinylchlorid bei guter Ausblutbarkeit in einem reinen gelben Farbton. IR-Spektrum (KBr): 1660, 1608, 1572, 1527, 1500, 1487, 1454, 1411, 1359, 1291, 1268, 1210, 1187, 1168, 970, 951, 839, 817  $\text{cm}^{-1}$ .

40

#### Beispiel 10

Diazoniumsalzlösung wie in Beispiel 1.

45

#### Lösung der Kupplungskomponente

12,8 Teile 1,4-Bis(acetoacetyl-amino)benzol und 1,7 Teile 2-Methoxy-5-methyl-1,4-bis(acetoacetyl-amino)benzol werden in 250 Volumenteilen Wasser und 15 Volumenteilen 33%iger Natronlauge gelöst. Zu dieser Lösung werden 100 Teile Eis gegeben.

50 Die Kupplung erfolgt auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1.

#### Nachbehandlung

55 Das gemahlene Pigment wird in 700 Volumenteilen unter Rühren auf 150°C erhitzt und 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Das Pigment wird abgesaugt, mit NMP, danach mit Aceton gewaschen und getrocknet. Nach dem Mahlen erhält man 32,3 Teile eines gelben Pigments, das sich ab 351°C zersetzt. Dieses farbstarke Disazopigment färbt Polyvinylchlorid in einem reinen gelben Farbton. IR-Spektrum (KBr): 1660, 1608, 1573, 1527, 1501, 1486, 1412, 1360, 1291, 1271, 1211, 1187, 1167, 971, 951, 833, 817  $\text{cm}^{-1}$ .

60

#### Beispiel 11

Man verfährt wie in Beispiel 1, trocknet das Rohpigment jedoch nicht, sondern setzt den feuchten Filterkuchen in den Nachbehandlungsschritt ein.

65 Dazu werden 100 Teile Filterkuchen mit einem Feststoffgehalt von 18% mit 157 Teilen iso-Butanol im Rührautoklaven auf 150°C erhitzt und eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Nach Abkühlen auf 80°C wird das iso-Butanol mittels Wasserdampfdestillation entfernt, anschließend das Pigment abgesaugt, mit Wasser gewaschen, bei 65°C getrocknet und gemahlen. Man erhält 15,8 Teile eines gelben Pigments mit einer spezifi-



schen Oberfläche von 60 m<sup>2</sup>/g, das sich ab 355°C zersetzt.

#### Beispiel 12

Man verfährt wie in Beispiel 6, trocknet das Rohpigment jedoch nicht, sondern setzt den feuchten Filterkuchen in den Nachbehandlungsschritt ein.

Dazu werden 200 Teile Filterkuchen mit einem Feststoffgehalt von 15,2% mit 234 Teilen iso-Butanol im Rührautoklaven auf 150°C erhitzt und eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Nach Abkühlen auf 80°C wird das iso-Butanol mittels Wasserdampfdestillation entfernt, anschließend das Pigment abgesaugt, mit Wasser gewaschen, bei 65°C getrocknet und gemahlen. Man erhält 27,1 Teile eines gelben Pigments mit einer spezifischen Oberfläche von 67 m<sup>2</sup>/g, das sich ab 345°C zersetzt.

#### Beispiel 13

##### Diazoniumsalzlösung

22,6 Teile 2-(4-Aminophenyl)benzthiazol werden in 50 Volumenteilen Eisessig und 30 Volumenteilen 31%iger Salzsäure zwei Stunden bei etwa 22°C gerührt. Es werden 300 Volumenteile Wasser zugesetzt, und durch Zugabe von Eis wird die Mischung auf 5°C abgekühlt. Innerhalb von 15 Minuten werden 14,3 Volumenteile 38%ige Natriumnitritlösung zugetropft. Danach wird 90 Minuten bei 5°C bis 10°C gerührt. Anschließend wird der Nitritüberschuß durch Zugabe von Amidosulfonsäure zerstört.

##### Lösen und Füllen der Kupplungskomponente

14,2 Teile 1,4-Bis(acetoacetylaminobenzol werden in 250 Volumenteilen Wasser und 15 Volumenteilen 33%iger Natronlauge gelöst. Zu dieser Lösung werden 125 Teile Eis gegeben. Durch Zugabe von 28 Volumenteilen 50%iger Essigsäure innerhalb einer Minute wird die Kupplungskomponente ausgefällt.

##### Kupplung

In einem Reaktionsgefäß zur Azokupplung werden die Diazoniumsalzsuspension, 150 Teile Eis und 4 Teile einer 30%igen wäßrigen Lösung eines Cocosalkyldimethylaminoxids vorgelegt, und mit etwa 150 Volumenteilen 4-molarer Natriumacetatlösung wird der pH-Wert auf 4 eingestellt. Diese Mischung wird innerhalb von 30 bis 40 Minuten mit der Suspension der Kupplungskomponente versetzt. Nach beendeter Kupplung erhitzt man die Pigmentsuspension durch Einleiten von Dampf auf 98°C und hält diese Temperatur 30 Minuten aufrecht. Man läßt auf 80°C abkühlen, saugt das Pigment ab und wäscht mit Wasser. Nach dem Trocknen bei 65°C wird das Pigment gemahlen.

##### Nachbehandlung

Das gemahlene Pigment wird in 500 Volumenteilen NMP unter Rühren auf 130°C erhitzt und 1 Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Das Pigment wird abgesaugt, mit NMP, danach mit Aceton gewaschen und getrocknet. Nach dem Mahlen erhält man 28,4 Teile eines gelben Pigments, das bis 350°C nicht schmilzt. IR-Spektrum (KBr): 1668, 1576, 1528, 1502, 1483, 1414, 1358, 1316, 1291, 1273, 1212, 1188, 1167, 966, 952, 831, 753 cm<sup>-1</sup>.

#### Beispiel 14

##### Diazoniumsalzlösung

27,1 Teile 2-(2-Amino-5-nitrophenyl)benzthiazol werden in 250 Volumenteilen Eisessig und 30 Volumenteilen 31%iger Salzsäure zwei Stunden bei etwa 22°C gerührt. Es werden 300 Volumenteile Wasser zugesetzt und durch Zugabe von Eis wird die Mischung auf 5°C abgekühlt. Innerhalb von 15 Minuten werden 14,3 Volumenteile 38%ige Natriumnitritlösung zugetropft. Es wird 90 Minuten bei 5°C bis 10°C nachgerührt. Anschließend wird der Nitritüberschuß durch Zugabe von Amidosulfonsäure zerstört und die Diazoniumsalzsuspension mit 800 Volumenteilen Wasser verdünnt.

##### Lösen und Füllen der Kupplungskomponente

14,2 Teile 1,4-Bis(acetoacetylaminobenzol werden in 250 Volumenteilen Wasser und 15 Volumenteilen 33%iger Natronlauge gelöst. Zu dieser Lösung werden 125 Teile Eis gegeben. Durch Zugabe von 28 Volumenteilen 50%iger Essigsäure innerhalb einer Minute wird die Kupplungskomponente ausgefällt.

##### Kupplung

In einem Reaktionsgefäß zur Azokupplung werden die Diazoniumsalzsuspension, 150 Teile Eis und 4 Teile einer 30%igen wäßrigen Lösung eines Cocosalkyldimethylaminoxids vorgelegt, und mit etwa 150 Volumenteilen 4-molarer Natriumacetatlösung wird der pH-Wert auf 4 eingestellt. Diese Mischung wird innerhalb von 20 Mi-

nuten mit der Suspension der Kupplungskomponente versetzt. Nach beendeter Kupplung erhitzt man die Pigmentsuspension durch Einleiten von Dampf auf 98°C und hält diese Temperatur für 30 Minuten. Man läßt auf 80°C abkühlen, saugt das Pigment ab und wäscht mit Wasser. Nach dem Trocknen bei 65°C wird das Pigment gemahlen.

5

#### Nachbehandlung

Das gemahlene Pigment wird in 800 Volumenteilen Eisessig unter Rühren eine Stunde am Rückfluß erhitzt. Das Pigment wird abgesaugt, mit Eisessig, danach mit Aceton gewaschen und getrocknet. Nach dem Mahlen erhält man 31,8 Teile eines rotstichig gelben Pigments, das sich ab 334°C zersetzt.

10

IR-Spektrum (KBr): 1671, 1625, 1591, 1505, 1478, 1330, 1302, 1290, 1264, 1244 1228, 1169, 1113, 982, 898, 831, 757, 751, 727  $\text{cm}^{-1}$ .

15

#### Beispiel 15

##### Diazoniumsalzlösung

2,8 Teile 2-(2-Amino-5-nitrophenyl)benzthiazol und 21,6 Teile 6-Methyl-2-(4-aminophenyl)benzthiazol werden in 50 Volumenteilen Eisessig und 30 Volumenteilen 31%iger Salzsäure zwei Stunden bei etwa 22°C gerührt. Es werden 500 Volumenteile Wasser zugesetzt, und durch Zugabe von Eis wird die Mischung auf 5°C abgekühlt. Innerhalb von 15 Minuten werden 14,3 Volumenteile 38%ige Natriumnitritlösung zugetropft. Danach wird 90 Minuten bei 5°C bis 10°C gerührt. Anschließend wird der Nitritüberschuß durch Zugabe von Amidosulfonsäure zerstört.

25

##### Lösen und Fällen der Kupplungskomponente

14,2 Teile 1,4-Bis(acetoacetyl-amino)benzol werden in 250 Volumenteilen Wasser und 15 Volumenteilen 33%iger Natronlauge gelöst. Zu dieser Lösung werden 125 Teile Eis gegeben. Durch Zugabe von 28 Volumenteilen 50%iger Essigsäure innerhalb einer Minute wird die Kupplungskomponente ausgefällt.

30

##### Kupplung

In einem Reaktionsgefäß zur Azokupplung werden die Diazoniumsalzsuspension, 150 Teile Eis und 4 Teile einer 30%igen wäßrigen Lösung eines Cocosalkyldimethylaminoxids vorgelegt, und mit etwa 50 Volumenteilen 4-molarer Natriumacetatlösung wird der pH-Wert auf 4 eingestellt. Diese Mischung wird innerhalb von 20 Minuten mit der Suspension der Kupplungskomponente versetzt. Nach beendeter Kupplung erhitzt man die Pigmentsuspension durch Einleiten von Dampf auf 98°C und hält diese Temperatur für 30 Minuten. Man läßt auf 80°C abkühlen, saugt das Pigment ab und wäscht mit Wasser. Nach dem Trocknen bei 65°C wird das Pigment gemahlen.

40

#### Nachbehandlung

Das gemahlene Pigment wird in 800 Volumenteilen Eisessig unter Rühren 2 Stunden am Rückfluß erhitzt. Das Pigment wird abgesaugt, mit Eisessig, danach mit Aceton gewaschen und getrocknet. Nach dem Mahlen erhält man 34,8 Teile eines gelben Pigments, das bis 350°C nicht schmilzt.

45

IR-Spektrum (KBr): 1660, 1629, 1608, 1526, 1502, 1412, 1360, 1291, 1268, 1211, 1187, 1168, 970, 950, 835, 817  $\text{cm}^{-1}$ .

50

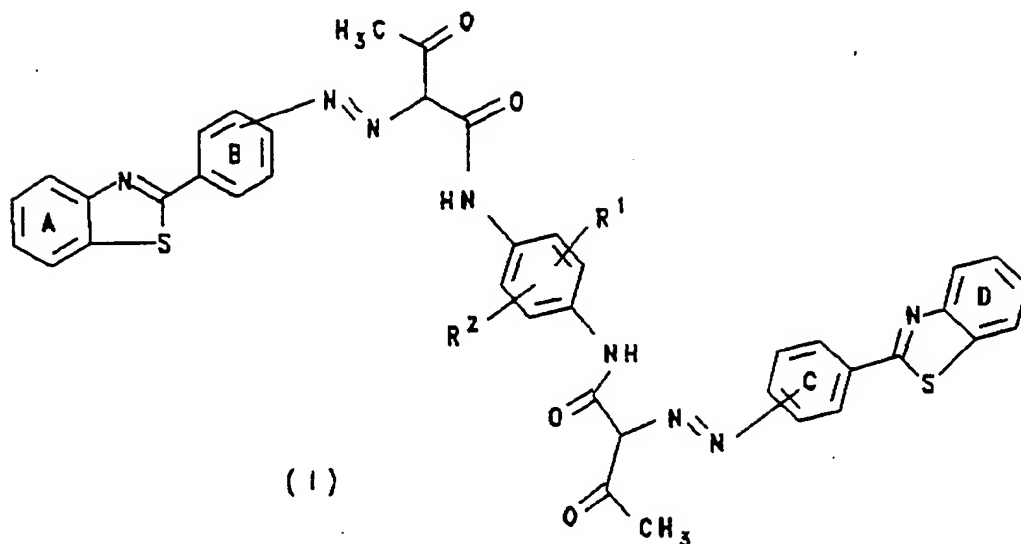
#### Patentansprüche

##### 1. Disazoverbindung der Formel (I)

55

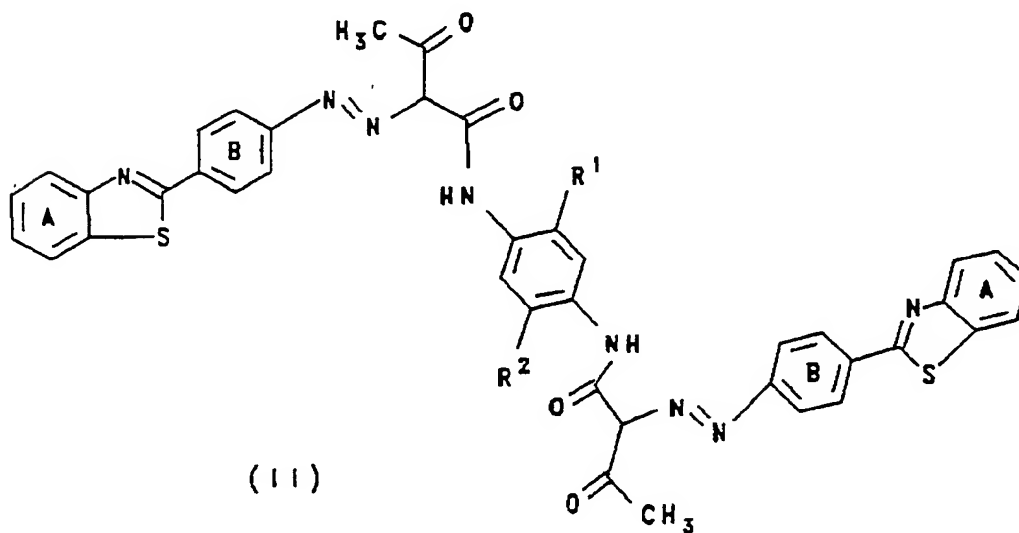
60

65



worin  $R^1$  und  $R^2$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoff- oder Halogenatom, eine  $C_1-C_4$ -Alkyl-,  $C_1-C_4$ -Alkoxy-,  $C_1-C_5$ -Alkoxy-carbonyl-, Nitro-, Cyano- oder Trifluormethylgruppe bedeuten und die Ringe A, B, C und D unabhängig voneinander unsubstituiert sind oder einen oder mehrere Substituenten aus der Gruppe  $C_1-C_4$ -Alkyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy, Carboxy,  $C_1-C_5$ -Carbalkoxy,  $C_2-C_5$ -Alkanoyl, Benzoyl, Acyloxy, Acylamino, unsubstituiertes oder N-mono- oder N,N-disubstituiertes Carbamoyl oder unsubstituiertes oder N-mono- oder N,N-disubstituiertes Sulfamoyl, wobei als Substituenten  $C_1-C_4$ -Alkyl oder ein- bis dreifach substituiertes Phenyl in Betracht kommen;  $C_1-C_4$ -Alkylamino oder Phenylamino;  $C_1-C_4$ -Alkylsulfonyl oder Phenylsulfonyl; Phenylsulfonylamino; Cyano; Halogen, Nitro und Trifluormethyl aufweisen.

2. Disazoverbindung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Formel (II)



worin  $R^1$  und  $R^2$  die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und die Ringe A und B jeweils unabhängig voneinander mit ein bis drei Resten entsprechend Anspruch 1 substituiert sind.

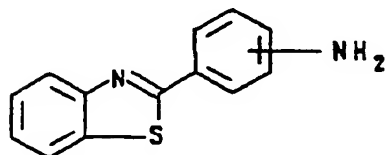
3. Disazoverbindung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß  $R^1$  und  $R^2$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoff- oder Halogenatom, wobei Halogen vorzugsweise Chlor oder Brom bedeutet,  $C_1-C_4$ -Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl,  $C_1-C_4$ -Alkoxy, vorzugsweise Methoxy, Ethoxy, Propoxy oder Butoxy, Nitro, Cyano, Trifluormethyl oder  $C_1-C_5$ -Alkoxy-carbonyl, vorzugsweise Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl, bedeuten.

4. Disazoverbindung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Ringe A und B unsubstituiert sind oder unabhängig voneinander mit 1 bis 3 Substituenten aus der Gruppe Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Carboxy, Carbomethoxy, Carboethoxy, Carbo-propoxy, Carboisopropoxy, Carbobutoxy, Acetyl, Benzoyl, Acetoxy, Acetylamino, Benzoylamino, unsubstituiertes oder N-mono- oder N,N-disubstituiertes Carbamoyl, unsubstituiertes oder N-mono- oder N,N-disubstituiertes Sulfamoyl, wobei als Substituenten  $C_1-C_4$ -Alkyl

oder ein- bis dreifach substituiertes Phenyl in Betracht kommen, C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-Alkylamino, Phenylamino, G<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, Phenylsulfonylamino, Cyano, Chlor, Brom, Nitro und Trifluormethyl substituiert sind.

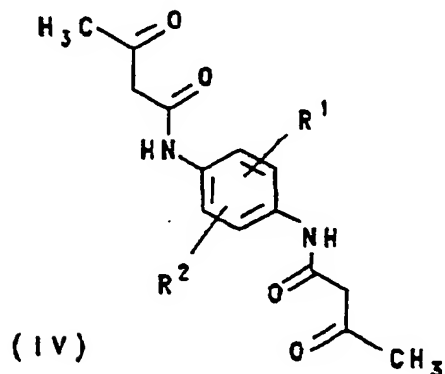
5. Disazoverbindung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Kupplungskomponente die Verbindung 1,4-Bis(acetoacetyl-amino)-benzol, 2,5-Dimethyl-1,4-bis(acetoacetyl-amino)benzol, 2-Chlor-1,4-bis(acetoacetyl-amino)benzol, 2,5-Dichlor-1,4-bis(acetoacetyl-amino)benzol, 2-Methoxy-5-methyl-1,4-bis(acetoacetyl-amino)benzol, 2-Methyl-1,4-bis(acetoacetyl-amino)benzol, 2-Methoxy-1,4-bis(acetoacetyl-amino)benzol oder 2,5-Dimethoxy-1,4-bis(acetoacetyl-amino)benzol und als Diazo-komponente die Verbindung 6-Methyl-2-(4-aminophenyl)benzthiazol, 2-(4-Aminophenyl)benzthiazol oder 2-(2-Amino-5-nitrophenyl)benzthiazol oder eine Kombination davon enthält.

6. Verfahren zur Herstellung einer Disazoverbindung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man ein oder mehrere verschiedene, vorzugsweise ein oder zwei, Amine der allgemeinen Formel (III),



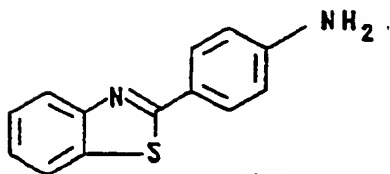
(III)

worin die aromatischen Ringe unsubstituiert oder entsprechend Formel (I) substituiert sind, diazotiert und mit 0,45 bis 0,55 Mol, bevorzugt mit 0,50 bis 0,53 Mol, bezogen auf insgesamt 1 Mol Amin der Formel (III), einer oder mehrerer verschiedener Kupplungskomponenten der Formel (IV) umsetzt.



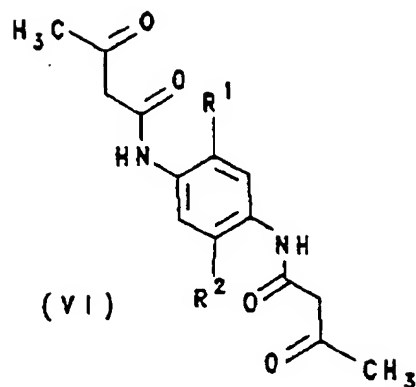
(IV)

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Amin der Formel (V)



(V)

worin die aromatischen Ringe unsubstituiert oder entsprechend Formel (II) gemäß Anspruch 2 substituiert sind, diazotiert und mit 0,50 bis 0,53 Mol, bezogen auf ein Mol Amin der Formel (V), einer Kupplungskomponente der Formel (VI) umsetzt



8. Farbmittelzubereitung, enthaltend mindestens eine der Disazoverbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5.
9. Verwendung einer Disazoverbindung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 zum Färben von natürlichen und synthetischen Materialien.
10. Verwendung nach Anspruch 9 zum Pigmentieren von Polystyrol, Polyolefinen, vorzugsweise Polyethylen oder Polypropylen, Polyacrylverbindungen, Polyvinylverbindungen, vorzugsweise Polyvinylchlorid oder Polyvinylacetat, Polyestern, Gummi, Gaseinharzen oder Silikonharzen.
11. Verwendung nach Anspruch 9 zur Herstellung von Druckfarben und für die Zubereitung von Lackfarben und Dispersionsanstrichfarben.
12. Verwendung nach Anspruch 9 zum Färben von Kunstseide in der Spinnmasse oder zum Einfärben von Papier.

- Leerseite -

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**